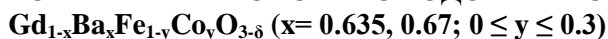


СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ*Зяйкин Е.И., Толстов К.С., Мычинко М.Ю., Волкова Н.Е.*

Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Соединения на основе перовскитоподобных сложных оксидов состава $\text{Ln}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MeO}_{3-\delta}$ (Ln – РЗЭ; Me – 3d-металл) являются перспективными катодными материалами для применения в средне- и высокотемпературных ТОТЭ в связи с их высокой термодинамической стабильностью, смешанной кислород-ионной и электронной проводимостью, а также возможностью влиять на структуру и такие физико-химические характеристики, как ЛКТР, путем замещения катионов в позициях РЗЭ на барий и 3d-металлов (например, Fe на Co) в широком диапазоне концентраций (x, y). Значительная разница в ионных радиусах катионов Ln^{3+} и Ba^{2+} приводит к образованию упорядоченных по А-подрешетке соединений – слоистых перовскитов, структура которых значительно зависит от мольного содержания Ln/Ba и содержания кислорода $3-\delta$. В связи с изучением возможности образования данных упорядоченных структур настоящая работа посвящена изучению кристаллической структуры и кислородной нестехиометрии сложных оксидов состава $\text{Gd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.635, 0.67; 0 \leq y \leq 0.3$).

Синтез образцов проводили по глицерин-нитратной технологии. Заключительный отжиг проводили при 1100 °С на воздухе с промежуточными перетираниями и с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Фазовый состав контролировали рентгенографически с использованием картотеки JSPDS и программного пакета “fpeak”. На дифрактограммах образцов $\text{Gd}_{0.33}\text{Ba}_{0.67}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.2$) обнаружены дополнительные рефлексы, принадлежащие примесным фазам. Структура однофазных соединений $\text{Gd}_{0.33}\text{Ba}_{0.67}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{Gd}_{0.365}\text{Ba}_{0.635}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.3$) была проиндексирована в рамках кубической ячейки (пр. гр. *Pm3m*).

Однако, по данным, полученным методом ПЭМ, для $\text{Gd}_{0.33}\text{Ba}_{0.67}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ обнаружено упорядочение типа « $a_p \times a_p \times 5a_p$ » с расположением атомов Gd и Ba в слоях в последовательности «Gd–Ba–Ba/Gd–Ba/Gd–Ba–Gd» вдоль оси *c*. В то же время, данные ПЭМ полученные для $\text{Gd}_{0.365}\text{Ba}_{0.635}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, свидетельствуют о упорядочении типа « $a_p \times a_p \times 3a_p$ », при котором Gd и Ba располагаются в слоях в последовательности «Gd–Ba–Ba–Gd» вдоль оси *c*.

Кислородную нестехиометрию полученных соединений как функцию от температуры на воздухе исследовали методом термогравиметрического анализа (ТГА). Абсолютное значение кислородного дефицита δ определяли методом прямого восстановления образца в токе водорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-33-00822 мол_а.